

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271410

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 04-105783

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1992

(72)Inventor : ITO TAKU

OKADA YOSHIFUMI

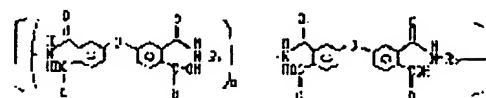
NOJIRI HITOSHI

## (54) POLYAMIC ACID, POLYIMIDE FILM AND THEIR PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyamic acid copolymer which can give a film having excellent heat resistance, high elasticity, a suitable coefficient of linear expansion, suitable flexibility and low hygroscopicity by copolymerizing 4,4'-oxydiphthalic anhydride with an unbending diamine and a flexible diamine.

**CONSTITUTION:** A polyamic acid copolymer comprising structural units of the formula (wherein R1 is a residue of an unbending diamine; R2 is a residue of a flexible diamine; and n is an integer of 1 or greater) is obtained by adding 4,4'-oxydiphthalic anhydride to at least one unbending diamine, adding at least one flexible diamine in such an amount that the total of the acid anhydrides is substantially equimolar to the total of the diamines to the mixture and copolymerizing them. This copolymer is subjected to ring closure through dehydration to form a polyimide film. Although the unbending diamine and the flexible diamine can be combined in an arbitrary ratio, the amount of the unbending diamine is desirably 50-99mol% based on the total diamine content, and the flexible diamine is desirably 50-1mol% based on the total diamine content.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3375346

[Date of registration] 29.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-18893

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 29.11.2000

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271410

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 G 73/10

識別記号

N T F

庁内整理番号

9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-105783

(22) 出願日 平成4年(1992)3月30日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 伊藤 卓

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 岡田 好史

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 野尻 仁志

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

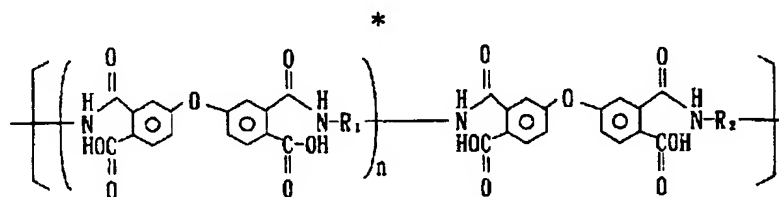
(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸とポリイミドフィルム及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 下記式

\* 【化1】



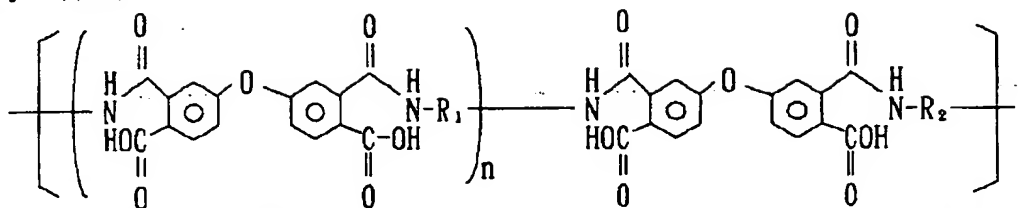
(ただし、R<sub>1</sub> は直線性ジアミン残基、R<sub>2</sub> は屈曲性ジアミン残基であり、nは1以上の整数を表す。) で表される構造単位を有するポリアミド酸共重合体。

【効果】 高弾性、適度な線膨張係数、適度な柔軟性及び低吸湿性を有するポリイミドが提供される。

2

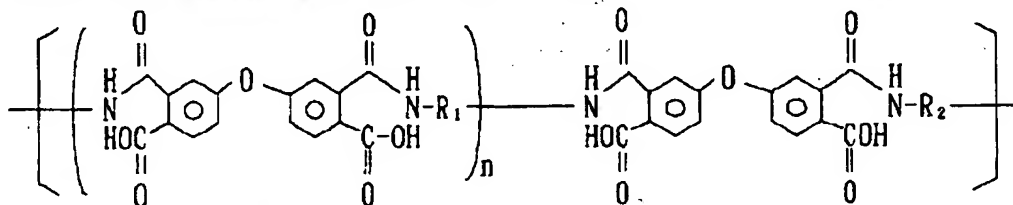
\* 【化1】

\*



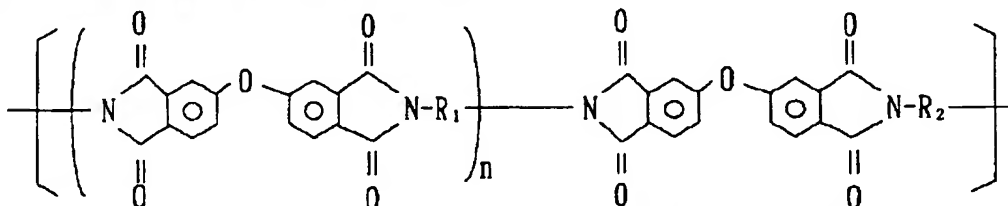
※少なくとも1種の屈曲性ジアミンを酸二無水物成分とジアミン成分の各々の総モル量が実質的に等モル量になるように添加することの特徴とする、下記構造単位を有するポリアミド酸共重合体の製造方法。

【化2】



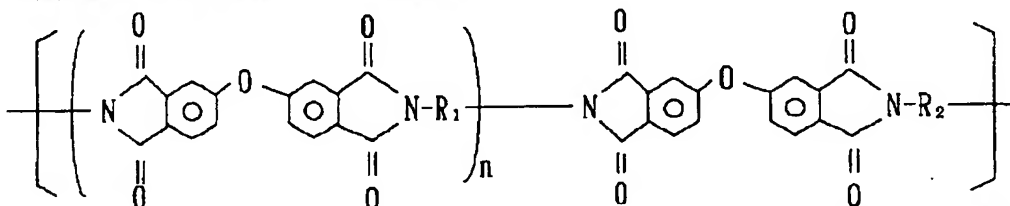
20★脱水閉環してなる下記構造単位を有するポリイミドフィルム。

【化3】



☆る、下記構造単位を有するポリイミドフィルムの製造方法。

【化4】



40 広く工業材料として用いられている。ポリイミド樹脂は、このように他のポリマーに比べ種々の優れた特性を持つが、技術の進歩とともに、ポリイミド樹脂に求められる要求特性も高度なものとなり、用途に応じて種々の性能を合わせ持つことが望まれている。

【0003】特に近年、より小型化・精密化の傾向が顕著になっている電気・電子材料用途に用いられることが多くなり、このため用いられるポリイミドの寸法安定性が強く望まれるようになっている。なかでもフィルム用途では加工工程において応力を受ける工程、温度変化を受ける工程を数多く含み、このため応力や温度変化による寸法変化が小さいことが望まれる。応力による寸法変

50 る寸法変化が小さいことが望まれる。応力による寸法変

-80-

-80-

【従来の技術】従来より、ポリイミド樹脂は優れた耐熱性、電気絶縁性を有しており、電気機器を初めとして、

化を小さくするには、フィルムが高弾性率を有することが有効であり、また温度変化による寸法変化を小さくするにはフィルムの線膨張係数が小さいことが有効である。ただし、ポリイミドがフィルムで用いられる用途は、フレキシブルプリント基板、TAB用ベースフィルム、銅線被覆などが主であり、これらは何れも銅などの金属あるいはガラスと複合化される用途であるため、線膨張係数が銅などの金属あるいはガラスなどに比較し極端に小さくなることは実用上好ましくない。また、ポリイミドフィルムが空気中の水分を吸湿すると電気特性が低下するために、低吸湿性であることが望まれる。

【0004】従来より、高弾性ポリイミドフィルムを得るためには、直線性の高いモノマーを用いることが有効であることが知られている。例えば、ピロメリット酸無水物とパラフェニレンジアミンといった剛直鎖のみを用いれば、高弾性ポリイミドを合成することができる。しかし、このような構造では、非常に脆く、線膨張係数が\*

\*極端に小さくなりすぎ、また吸湿率も大きくなってしまふ。

【0005】

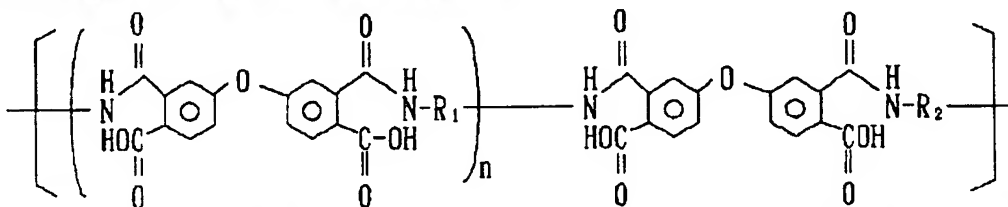
【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、高弾性、適度な線膨張係数、適度な柔軟性、低吸湿性を持つポリイミドフィルムを与えるポリアミド酸共重合体、それからなるポリイミドフィルム、及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【問題を解決するための手段】上記の問題を解決するために、本発明者らはポリイミドの分子構造について鋭意検討の結果、ポリアミド酸共重合体及びそれからなるポリイミドフィルムを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明の第1は、下記式

【0007】

【化5】

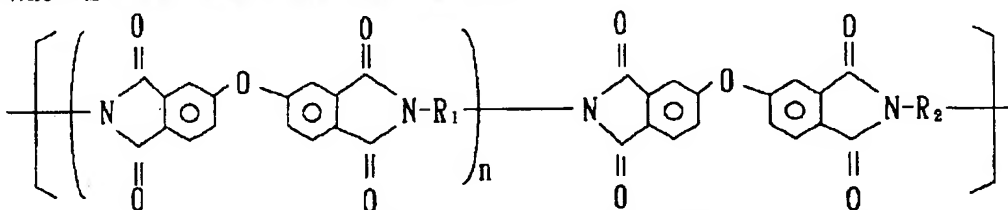


【0008】(ただし、R<sub>1</sub> は直線性ジアミン残基、R<sub>2</sub> は屈曲性ジアミン残基であり、nは1以上の整数を表す。)で表される構造単位を有するポリアミド酸共重合体を、本発明の第2は、少なくとも1種の直線性ジアミンに、4, 4'-オキシジフタル酸無水物を加え、次いで、少なくとも1種の屈曲性ジアミンを酸二無水物成分とジアミン成分の各々の総モル量が実質的に等モル量に※30

※なるように添加することを特徴とする、上記構造単位を有するポリアミド酸共重合体の製造方法を、本発明の第3は、第1の発明のポリアミド酸共重合体を脱水閉環してなる下記構造単位を有するポリイミドフィルムを、

【0009】

【化6】



【0010】(ただし、R<sub>1</sub> は直線性ジアミン残基、R<sub>2</sub> は屈曲性ジアミン残基であり、nは1以上の整数を表す。)本発明の第4は、第2の発明の製造方法において得られるポリアミド酸共重合体を脱水閉環することを特徴とする、上記構造単位を有するポリイミドフィルムの製造方法を、それぞれ内容とするものである。

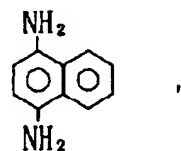
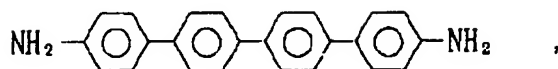
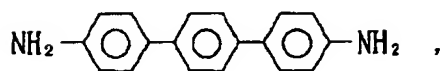
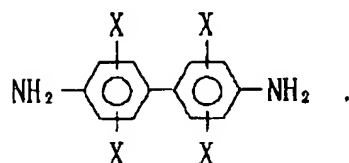
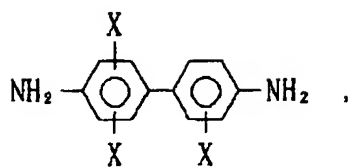
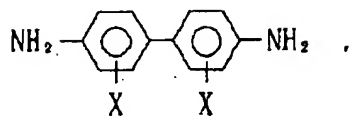
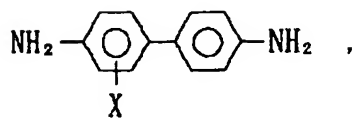
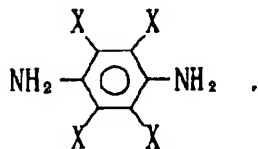
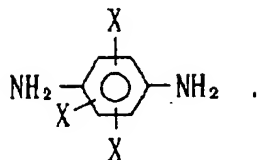
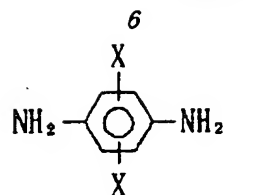
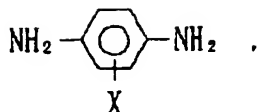
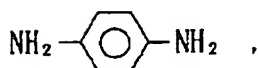
【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の

中で用いる直線性ジアミンとは、エーテル基、メチレン基、プロパギル基、ヘキサフルオロプロパギル基、カルボニル基などの屈曲基を主鎖中に含まず、2個のアミノ基の窒素原子とそれらが結合している炭素原子が一直線に並ぶ構造を持つジアミン化合物をさす。例えば、

【0012】

【化7】

5



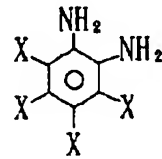
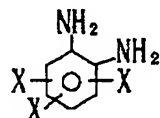
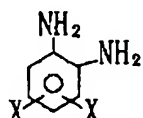
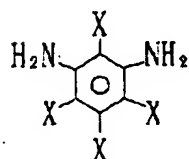
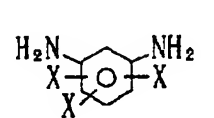
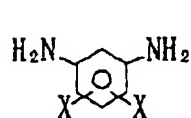
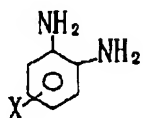
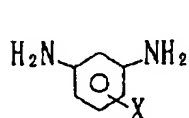
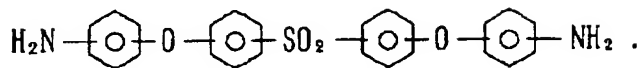
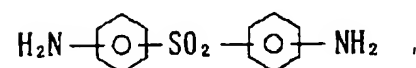
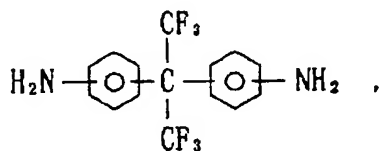
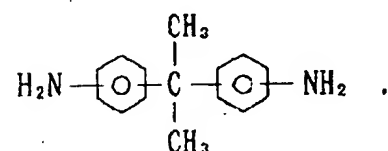
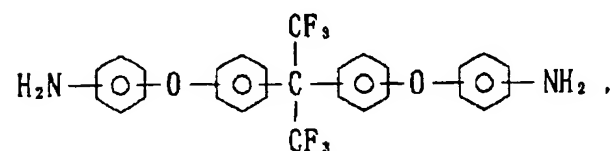
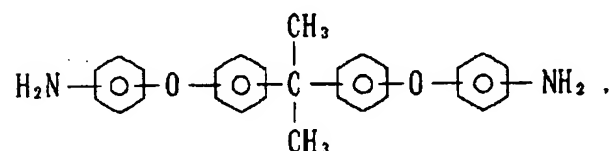
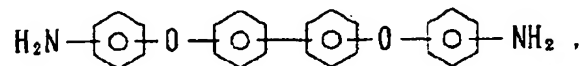
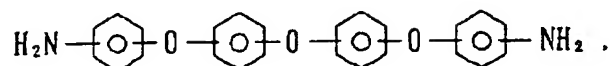
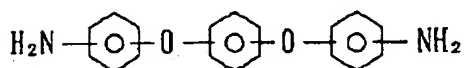
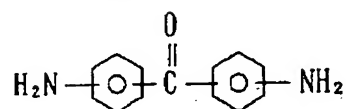
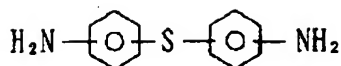
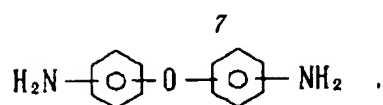
【0013】(ただし、XはF, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, O, CF<sub>3</sub>を示す。)などのジアミンを例示することができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0014】一方、屈曲性ジアミンとは、エーテル基、メチレン基、プロパギル基、ヘキサフルオロプロパギル

基、カルボニル基などの屈曲基を主鎖中に含むジアミン、又は屈曲基を含まない場合は、2個のアミノ基の窒素原子とそれらと結合する炭素原子が一直線に並ばない構造を持つジアミン化合物をさす。例えば、

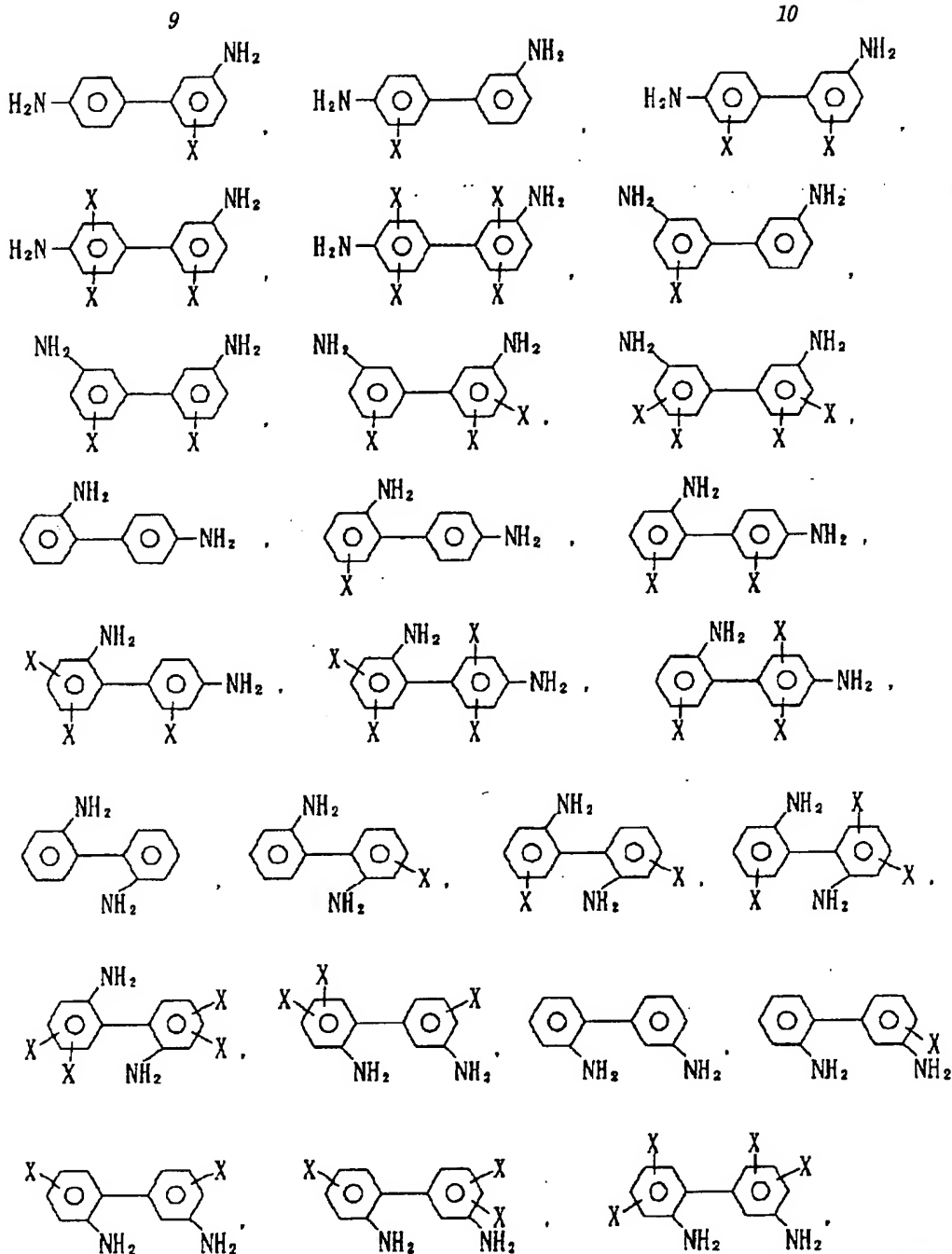
【0015】

【化8】



[0016]

40 [化9]



【0017】(ただし、XはH、F、Cl、Br、CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>O、CF<sub>3</sub>を示す。)などのジアミンを例示することができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0018】本発明のポリアミド酸共重合体溶液は、酸二無水物成分とジアミン成分を実質等モル使用し有機極性溶媒中で重合して得られるが、酸二無水物としては、4,4'-オキシジフタル酸無水物を用いるのが好ましい。この酸二無水物を用いることにより、得られるポリイミドフィルムの吸水率を低く抑えることができる。これは、4,4'-オキシジフタル酸無水物残基に含まれる電子供与性のエーテル基がイミド基の分極率を低く抑え、その結果、水分子のイミド基への吸着量が少なくなることが原因であると考えられる。

【0019】ジアミン成分としては、1種以上の直線性ジアミンと1種以上の屈曲性ジアミンを任意の比で組み合わせ用いることができるが、好ましくは、直線性ジアミンが全ジアミン成分の50~99mol%、屈曲性ジアミンが全ジアミン成分の50~1mol%、より好ましくは、直線性ジアミンが全ジアミン成分の75~95mol%、屈曲性ジアミンが全ジアミン成分の25~5mol%用いられる。直線性ジアミンの比率がこれより大きいと、ポリイミドフィルムとした時に脆くなり、また線膨張係数が低くなりすぎる。また、屈曲性ジアミンの比率がこれより大きいと弾性率が小さくなる。直線性ジアミンとしては、パラフェニレンジアミンを用いることが好ましい。パラフェニレンジアミンは脂肪族の置換基などを有さず、従って耐熱性に優れている。また屈曲性ジア

ミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いることが好ましい。4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルは屈曲性ジアミンの中では比較的耐熱性が高く、化学的安定性に優れている。

【0020】このポリイミドの平均分子量は10000~100000であることが望ましい。平均分子量が10000未満では得られたフィルムが脆くなり、一方、100000を越えるとポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなるので好ましくない。また、このポリイミドフィルムに各種の有機添加剤、或いは無機のフィラー類、或いは各種の強化材を複合することも可能である。

【0021】ポリアミド酸共重合体の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0022】ポリアミド酸共重合体溶液は、具体的には、例えば下記の如き方法で合成法で製造される。

①容器に有機極性溶媒と1種以上の直線性ジアミンを計量分取し、冷却攪拌する。

②直線性ジアミンのモル量よりも過剰量の4, 4'-オキシジフタル酸無水物を上記反応溶液に加え、好ましくは20分以上冷却攪拌する。

③4, 4'-オキシジフタル酸無水物のモル量と全ジアミン成分のモル量が等しくなるように不足分のジアミン成分として1種以上の屈曲性ジアミンを徐々に冷却攪拌しながら加え、該ポリアミド酸共重合体溶液を得ることができる。このポリアミド酸共重合体は前記の有機極性溶媒中に5~40重量%、好ましくは10~30重量%溶解されているのが取扱いの面からも望ましい。

【0023】この芳香族ポリアミド酸共重合体溶液から本発明のポリイミドフィルムを得るには、熱的に脱水する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法のいずれを用いてもよいが、化学的方法によると生成するポリイミドフィルムの伸びや引張強度などの機械特性がすぐれたものになるので好ましい。以下に、ポリイミドフィルムの作製方法の一例について説明する。上記ポリアミド酸重合体又はその溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加えた溶液をドラム或いはエンドレスベルト

上に流延又は塗布して膜状とし、その膜を150℃以下の温度で約5~90分間乾燥し、自己支持性のポリアミド酸の膜を得る。ついで、これを支持体より引き剥がし端部を固定する。その後、約100~500℃まで徐々に加熱することによりイミド化し、冷却後ドラム或いはエンドレスベルトより取り外し、本発明のポリイミドフィルムを得る。ここで言う脱水剤としては、例えば無水酢酸などの脂肪酸酸無水物、無水安息香酸などの芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪酸第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。これらの脱水剤、触媒は単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例中、ODAは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-PDAはパラフェニレンジアミン、m-PDAはメタフェニレンジアミン、PMDAはピロメリット酸二無水物、ODPAは4, 4'-オキシジフタル酸無水物、DMFはN, N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0025】実施例1

セバラブルフラスコにDMFとp-PDAを3当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌し、その後、氷で冷却した。次に、ODPA4当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、ODA1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量は、ジアミン化合物および芳香族テトラカルボン化合物のモノマー仕込み濃度が18重量%となるようにした。ポリアミド酸溶液をガラス板上に流延塗布し、約100℃に約30分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約100℃で約30分間、約200℃で約60分間、約300℃で約60分間加熱して脱水閉環乾燥し、約25ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0026】実施例2

セバラブルフラスコにDMFとp-PDAを7当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌し、その後、氷で冷却した。次に、ODPA8当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、ODA1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。実施例1と同様の方法で焼成し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0027】実施例3

セバラブルフラスコにDMFとp-PDAを3当量と



り、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌し、その後、氷で冷却した。次に、ODPA 4当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、m-PDA 1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。実施例1と同様の方法で焼成し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

#### 【0028】実施例4

セバラブルフラスコにDMFとp-PDAを7当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌し、その後、氷で冷却した。次に、ODPA 8当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、m-PDA 1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。実施例1と同様の方法で焼成し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

\*

#### \*【0029】比較例1

実施例1と同様の方法により、PMDAとODAを等モルずつ用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

#### 【0030】比較例2

セバラブルフラスコにDMFとp-PDAを1当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌し、その後、氷で冷却した。次に、PMDA 2当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、ODA 1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。実施例1と同様の方法で焼成し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

#### 【0031】

#### 【表1】

|      | 弾性率<br>kg/mm <sup>2</sup> | 熱膨張係数 <sup>1)</sup><br>×10 <sup>-5</sup> ℃ <sup>-1</sup> | 伸び率<br>% | 吸水率 |
|------|---------------------------|--|----------|-----|
| 実施例1 | 600                       | 1.4  | 40       | 1.8 |
| 実施例2 | 700                       | 1.2  | 20       | 1.5 |
| 実施例3 | 640                       | 1.3  | 35       | 1.2 |
| 実施例4 | 730                       | 1.1  | 20       | 1.1 |
| 比較例1 | 330                       | 3.2  | 70       | 3.0 |
| 比較例2 | 600                       | 0.7  | 30       | 4.2 |

1) 理学電機製TMA 8140により測定した100℃～200℃の熱膨張係数

#### 【0032】

【発明の効果】以上のように、4,4'-オキシジフタ

ル酸無水物を直線性ジアミンと屈曲性ジアミンと共重合することにより、高弾性、適度な線膨張係数、適度な柔軟性、低吸湿性を有するポリイミドフィルムを得ることができる。